

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-314093

(43)Date of publication of application : 14.11.2000

(51)Int.Cl.

D21H 19/20

D06M 13/02

D06M 15/333

(21)Application number : 11-119565

(71)Applicant : MIYOSHI OIL & FAT CO LTD

(22)Date of filing : 27.04.1999

(72)Inventor : KAMIO KATSUHISA

OKUYA MASAHIRO

KURODA IWAO

HOSODA KAZUO

KAMATA YUKIRO

(54) PROCESSING AGENT FOR FIBROUS MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a processing agent for fibrous materials not requiring heat treatment after processing even when using a high-melting hydrophobic resin by dispersing in water containing a specific dispersion stabilizing agent a hydrophobic resin together with an organic solvent able to dissolve the resin.

SOLUTION: This processing agent for fibrous materials is obtained by dispersing (A) a hydrophobic resin (e.g. polyethylene wax) such as a thermoplastic resin, a natural resin, rubbers or waxes and (B) an organic solvent (e.g. ethyl acetate) able to dissolve the resin in a weight ratio of (80:20) to (30:70) in water containing (C) a dispersion stabilizing agent comprising (i) at least one selected from the group consisting of a cationic polymer (e.g. a dimethylaminoethyl methacrylate-acrylamide copolymer) having a cationization degree of $\geq 30\%$ and an average molecular weight of $\geq 300,000$ and an anionic polymer (e.g. an acrylamide-methacrylic acid copolymer) having an average molecular weight of $\geq 1,000,000$, and/or (ii) polyvinyl alcohol having a cationization degree of 70-90% and an average molecular weight of 50,000-300,000 as at least one essential ingredient.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

14.03.2006

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

**JPO and INPIT are not responsible for any
damages caused by the use of this translation.**

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The fibrous object processing agent characterized by distributing to underwater [which contains a distributed stabilizing agent with the organic solvent in which hydrophobic resin may dissolve this hydrophobic resin].

[Claim 2] The fibrous object processing agent according to claim 1 in which a distributed stabilizing agent contains at least one side of a with a mean molecular weights of 300,000 or more cationic high molecular compound and a with a mean molecular weights of 1 million or more anionic high molecular compound as an indispensable component 30% or more whenever [cation-ized].

[Claim 3] The fibrous object processing agent according to claim 1 or 2 which contains the polyvinyl alcohol of 70 - 90% of saponification degrees, and mean molecular weights 50,000-300,000 as a distributed stabilizing agent.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]**[0001]**

[Field of the Invention] This invention relates to the fibrous object processing agent used for the purpose of raising many physical properties, such as a mold-release characteristic at the time of acquiring the Plastic solid of the rigidity of fibrous objects, such as paper, pulp, various fiber textiles, and a nonwoven fabric, flexibility, a water resisting property, hydrofuge and oil repellency, smooth nature, corrosion resistance, thermal resistance, surface gloss, and a fibrous object, in detail about a fibrous object processing agent.

[0002]

[Description of the Prior Art] The dispersion liquid which made water distribute hydrophobic resin, such as synthetic resin, such as waxes, such as a petroleum wax, a synthetic wax, and an animals-and-plants system wax, thermoplastics, and thermosetting resin, and synthetic rubber, conventionally are used as a fibrous object processing agent in order to improve physical properties, such as the smooth nature of fibrous objects, such as textiles of paper, pulp, and various fiber, and a nonwoven fabric, a water resisting property, hydrofuge and oil repellency, and a mold-release characteristic.

[0003] By the way, for each physical-properties amelioration which the fibrous object described above, the hydrophobic resin generally used for a fibrous object processing agent has the advantageous one where the melting point is higher in many cases. For this reason, it is in the inclination for hydrophobic resin with the more high melting point to be used for a fibrous object processing agent, so that the engine performance of a fibrous object processing agent is pursued.

[0004] However, unless it prepared heating down stream processing further after processing a fibrous object when high-melting hydrophobic resin was used for a fibrous object processing agent, when the coat of a uniform processing agent was hard to be formed and heating down stream processing was not prepared, there was a problem of a fibrous object front face having often milked, or being in a powdery oxide film condition. Furthermore, it is hard to distribute more nearly hydrophobic resin with the high melting point in water, and in order to carry out moisture powder of the high-melting hydrophobic resin good, a lot of distributed stabilizing agents are needed. However, when a fibrous object is processed by the processing agent which contains a distributed stabilizing agent so much, when a fibrous object is paper, a wet strength fall and the fall of size nature are caused, or there is fear, like in the case of textiles, a nonwoven fabric, etc., a fibrous object causes the fall of washing fastness or fastness to rubbing. Furthermore, even if it did not produce such a problem, when the distributed stabilizing agent was added so much, there was a problem that it could not improve in the degree which expected the rigidity of a fibrous object, flexibility, a water resisting property, hydrofuge and oil repellency, smooth nature, corrosion resistance, thermal resistance, and surface gloss, and when especially the distributed stabilizing agent of low molecular weight was used abundantly, there was a problem that this inclination became remarkable.

[0005] Moreover, although heating down stream processing was needed after processing a fibrous object in the case of the fibrous object processing agent using high-melting hydrophobic resin, as described above, also when heating down stream processing cannot be prepared from a cost side and a tooth-space side, it is plentifully, and heating down stream processing was not needed, but a fibrous object processing agent which can moreover raise many physical properties of a fibrous object more was desired.

[0006] This invention was made in view of the above-mentioned conventional trouble, even when hydrophobic resin with the high melting point is used, it does not need heating down stream processing of a fibrous object after processing, but the coat after desiccation is uniform and the target engine performance aims at offering the fibrous object processing agent fully demonstrated.

[0007]

[Means for Solving the Problem] That is, the fibrous object processing agent of this invention is characterized by

distributing to underwater [which contains a distributed stabilizing agent with the organic solvent in which hydrophobic resin may dissolve this hydrophobic resin].

[0008] In this invention, it is desirable as a distributed stabilizing agent to contain at least one side of a with a mean molecular weights of 300,000 or more cationic high molecular compound and a with a mean molecular weights of 1 million or more anionic high molecular compound as an indispensable component 30% or more whenever [cation-ized]. Moreover, while containing the polyvinyl alcohol of 70 - 90% of saponification degrees, and mean molecular weights 50,000-300,000 and containing at least one side of a with a mean molecular weights of 300,000 or more cationic high molecular compound and a with a mean molecular weights of 1 million or more anionic high molecular compound as an indispensable component 30% or more whenever [above-mentioned cation-ized] as a distributed stabilizing agent, the polyvinyl alcohol of 70 - 90% of saponification degrees and mean molecular weights 50,000-300,000 may be contained further.

[0009]

[Embodiment of the Invention] In this invention, the textiles of various fiber, such as paper, pulp, a natural fiber, a semi-synthetic fiber, synthetic fibers, or these union yarns, or various fiber, a nonwoven fabric, knitting, etc. are mentioned as a fibrous object.

[0010] Thermoplastics, natural resin, rubber, and waxes are used as hydrophobic resin which is the constituent of the processing agent of this invention.

[0011] As the above-mentioned thermoplastics, aliphatic series polyester resin; poly caprolactone resin [, such as aromatic polyester resin; polybutylene succinate,], such as olefin system resin; polyethylene terephthalate, such as polyethylene and polypropylene, and polybutylene terephthalate, polycarbonate resin, polyacetal resin, fluororesin, acrylonitrile resin, thermoplastic polyurethane, or these copolymers are mentioned, for example.

[0012] Moreover, as natural resin, the resin of the starch origin, such as cellulose system resin, such as cellulose acetate, polylactic acid system resin, and denaturation starch resin, etc. is mentioned.

[0013] As rubber, thermoplastic rubbers, such as ethylene ethyl acrylate, ethylene vinyl acrylate, and a fluororubber, are mentioned. Furthermore, as waxes A natural wax and a synthetic wax can be used. As a natural wax A candelilla wax, carnauba wax, a rice wax, haze wax, Animal system natural waxes, such as vegetable system natural waxes, such as a jojoba solid-state low, beeswax, lanolin, and a spermaceti, Petroleum system natural waxes, such as mineral system natural waxes, such as a montan wax, an ozokerite, and a ceresin, paraffin wax, a micro crystallin wax, and petrolatum, are mentioned. As a synthetic wax, hydrogenation waxes, such as denaturation waxes, such as synthetic hydrocarbons, such as the Fischer Tropsch wax and polyethylene wax, a montan wax derivative, a paraffin wax derivative, and a micro crystallin wax derivative, hardening castor oil, and a hardening castor oil derivative, 12-hydroxy stearic acid, octadecanamide, phthalic anhydride imide, chlorinated hydrocarbon, etc. are mentioned.

[0014] Hydrophobic resin can also mix and use not only when using independently, but two sorts or more. The above-mentioned hydrophobic resin is chosen according to whether it is going to raise physical properties like the class of fibrous object made into a processing object, and a fibrous object throat, and the purpose. For example, generally, it is desirable to choose fluororesin in order for waxes to raise hydrofuge and oil repellency in order to raise smooth nature, such as paper and various fiber textiles.

[0015] The above-mentioned hydrophobic resin is distributing the fibrous object processing agent of this invention in the water which contains a distributed stabilizing agent with the organic solvent solution which may dissolve this hydrophobic resin. As an organic solvent which may dissolve hydrophobic resin, the solubility of hydrophobic resin is high, and chooses and uses the soluble low thing to water. As an organic solvent, although higher-alcohol system solvents, such as aromatic hydrocarbon system solvents, such as halogenated hydrocarbon system solvents, such as ester solvent, such as ketone solvent, such as ether system solvents, such as methyl ether and ethyl ether, a methyl ethyl ketone, methyl isobutyl ketone, and a cyclohexanone, ethyl acetate, isopropyl acetate, and butyl acetate, a trichloroethylene, a methylene chloride, and tetrachloroethylene, toluene, and a xylene, a hexanol, and an octanol, etc. can be used for example, ethyl acetate and toluene are desirable especially. As for the rate of hydrophobic resin and an organic solvent, hydrophobic resin:organic solvent =80:20-30:70 are desirable at a weight ratio.

[0016] It is desirable to, use the polyvinyl alcohol of a with a mean molecular weights of 300,000 or more cationic high molecular compound, a with a mean molecular weights of 1 million or more anionic high molecular compound, 70 - 90% of saponification degrees, and mean molecular weights 50,000-300,000 30% or more whenever [cation-ized] as a distributed stabilizing agent on the other hand.

[0017] Whenever [cation-ized] as a with a mean molecular weights of 300,000 or more cationic high molecular compound, 30% or more Dimethylaminoethyl methacrylate, diethylaminoethyl methacrylate, Methacrylic-acid dimethylaminopropyl, acrylic-acid dimethylaminoethyl, An acrylic-acid diethylaminoethyl, acrylic-acid dimethylaminopropyl, Dimethyl aminomethyl methacrylamide, dimethylaminoethyl methacrylamide,

Dimethylaminopropyl methacrylamide, dimethylamino methylacrylamide, Cationic acrylic monomers, such as dimethylaminoethyl acrylamide and dimethylaminopropyl acrylamide, To these cationic acrylic monomer, alkyl halide, a dialkyl sulfuric acid, For example, the methacrylic-acid dimethylamino ECHIRUME chill chloride salt reacted and obtained in monochloroacetic acid etc., The homopolymer, the copolymers, and also these cationic acrylic monomers of quarternary ammonium salt, such as a methacrylic-acid diethylamino ECHIRUJI methylsulfuric acid salt and a methacrylic-acid dimethylaminopropyl chloroacetic-acid salt, Acrylic-acid alkyl ester, acrylic-acid hydroxyalkyl ester, Acrylic-acid polyoxyethylene ester, acrylic-acid alkoxy polyoxyethylene ester, Alkyl methacrylate ester, methacrylic-acid hydroxyalkyl ester, Methacrylic-acid polyoxyethylene ester, methacrylic-acid alkoxy polyoxyethylene ester, Acrylamide, methacrylamide, dimethyl acrylamide, diethyl acrylamide, Isopropyl acrylamide, dimethyl methacrylamide, diethyl methacrylamide, Acrylic monomers, such as methylol acrylamide and morphoryl acrylamide, Ethyl vinyl ether, hydroxybutylvinyl ether, triethylene glycol vinyl ether, Vinyl ether, such as methoxy triethylene glycol vinyl ether The hydroxyethyl allyl compound ether, the tetraethylene glycol allyl compound ether, Allyl compound ether, such as the methoxy ethylene glycol allyl compound ether, Carboxylic-acid vinyl, such as vinyl acetate, monochloroacetic acid vinyl, and vinyl pivalate Acrylic polymers, such as a copolymer of vinyl amines, such as vinylpyridine, a vinyl imidazole, and a methylvinyl imidazole, diaryl ammoniumchloride or the above-mentioned cationic acrylic monomer, and the monomer that has a copolymerizable unsaturated bond, are mentioned.

[0018] Furthermore, as cation system high molecular compounds other than an acrylic polymer, the polymer of partial saturation amines, such as a polymer of annular imines, such as polyethyleneimine, a polypropylene imine, a Polly 3-methylpropyl imine, and a Polly 2-ethyl propyl imine, a polyvinyl amine, and the poly allylamine, etc. and cation system polymers, such as these quarternary ammonium salt, are mentioned. Moreover, what added an alkyl group, the hydroxyalkyl radical, the acyl group, the polyoxyalkylene group, the carboxy alkyl group, etc. to these cation system polymers may be used. An acyl group can make 1 and 2-epoxy alkane, as for an alkyl group, add [radical / hydroxyalkyl / alkyl group / carboxy] alkyl halide, when a polyoxyalkylene group makes ethylene oxide acyl halide react [monochloroacetic acid, an acrylic acid, etc.] with a cation system polymer, respectively.

[0019] A cation system high molecular compound Oxalic acid, a malonic acid, a succinic acid, a glutaric acid, Dibasic acids, such as an adipic acid, a pimelic acid, a suberic acid, an azelaic acid, and a sebacic acid The alkyl ester of these dibasic acids, hexamethylene di-isocyanate glycidyl ether, Diisocyanate, such as diphenylmethane diisocyanate, ethylene glycol diglycidyl ether, Diepoxy, such as polyethylene glycol diglycidyl ether and orthochromatic phthalic-acid diglycidyl ether What constructed the bridge by the Pori glycidylethers, such as sorbitan poly glycidyl ether and trimethylolpropane polyglycidyl ether, the urea, guanidine, dibasic-acid dihalide, dialdehyde, etc. may be used.

[0020] In this invention, the homopolymer of dimethylaminoethyl methacrylate, diethylaminoethyl methacrylate, acrylic-acid dimethylaminoethyl, and an acrylic-acid diethylaminoethyl and especially a copolymer with other monomers which make a subject two sorts or three sorts or more of copolymers of these cationic acrylic monomer or these cationic acrylic monomer are desirable also in a cationic acrylic monomer among the above-mentioned cation system high molecular compounds. When using the copolymer of a cationic acrylic monomer and other monomers as a cation system high molecular compound, as for the content of the cationic acrylic monomer in a cation system high molecular compound, it is desirable that it is more than 30 mol %. A cation system high molecular compound is usually neutralized and used from a suitable acid. As an acid used for neutralization, although any of organic acids, such as inorganic acids, such as a hydrochloric acid, a sulfuric acid, formic acid, and a phosphoric acid, an acetic acid, oxalic acid, a tartaric acid, a malic acid, and a benzoic acid, are sufficient, an acetic acid, a phosphoric acid, and a lactic acid are desirable in respect of safety, a price, thermal stability, coloring nature, etc. especially. It is 30% or more whenever [out of the compound described above as a cationic high molecular compound in this invention / cation-ized], and a with an average molecular weight of 300,000 or more compound is chosen and used.

[0021] As a with a mean molecular weights of 1 million or more anionic high molecular compound, the copolymer of monomers, such as a homopolymer of monomers, such as a partial saturation monocarboxylic acid system monomer, a partial saturation dicarboxylic acid system monomer, and a partial saturation sulfonic-acid system monomer, a copolymer between these monomers, these partial saturation monocarboxylic acid system monomer, a partial saturation dicarboxylic acid system monomer, and a partial saturation sulfonic-acid system monomer, and other copolymerizable monomers (it is only hereafter called other monomers.) etc. is mentioned. As a partial saturation monocarboxylic acid system monomer, the neutralization object of an acrylic acid, a methacrylic acid, crotonic acids, or these acids, a partial neutralization object, etc. are mentioned. As a partial saturation dicarboxylic acid system monomer The neutralization object of a maleic acid, a fumaric acid, an itaconic acid, citraconic acids, or these acids, a partial neutralization object, etc. are mentioned. As a partial saturation

sulfonic-acid system monomer A vinyl sulfonic acid, an allyl compound sulfonic acid, an methacrylic sulfonic acid, a styrene sulfonic acid, 2-acrylamido-2-methyl propane sulfonic acid, sulfoethyl (meta) acrylate, sulfoethyl maleimide, 3-allyloxy-2-hydroxypropanesulfonic acid, these neutralization objects, a partial neutralization object, etc. are mentioned.

[0022] As an anionic high molecular compound, the above-mentioned partial saturation monocarboxylic acid system monomer, When the copolymer of monomers, such as a partial saturation dicarboxylic acid system monomer and a partial saturation sulfonic-acid system monomer, and other monomers is used, Although there is especially no limit as other monomers, for example (meta) Acrylamide, Amide system monomers, such as an isopropyl amide and t-butyl (meta) acrylamide, Acrylic-acid alkyl ester, styrene, 2-methyl styrene, (Meta) Hydrophobic monomers, such as vinyl acetate, 2-hydroxyethyl (meta) acrylate, Polyethylene-glycol monochrome (meta) acrylate, polypropylene-glycol monochrome (meta) acrylate, Allyl alcohol, polyethylene-glycol monoallyl ether, polypropylene-glycol monoallyl ether, 3-methyl-3-butene-1-ol (iso pre Norian), the polyethylene-glycol MONOISOPURE Norian ether, The polypropylene-glycol MONOISOPURE Norian ether, 3-methyl-2-butene-1-ol (pre Norian), Polyethylene-glycol MONOPURE Norian ester, polypropylene-glycol MONOPURE Norian ester, 2-methyl-3-butene-2-ol (isoprene alcohol), the polyethylene-glycol MONOISOPUREN alcoholic ether, The polypropylene-glycol MONOISOPUREN alcoholic ether, N-methylol(metha)acrylamide, Hydroxyl-group content monomers, such as glycerol monoallyl ether and vinyl alcohol, Acrylamide methane phosphonic acid, acrylamide (meta) methansulfonic acid methyl ester, (Meta) The Lynn content monomers, such as 2-(meta) acrylamide-isobutane phosphonic acid, methoxy polyethylene-glycol (meta) acrylate, ethoxy propylene glycol (meta) acrylate, etc. can be mentioned.

[0023] An anionic high molecular compound Oxalic acid, a malonic acid, a succinic acid, a glutaric acid, Dibasic acids, such as an adipic acid, a pimelic acid, a suberic acid, an azelaic acid, and a sebacic acid The alkyl ester of these dibasic acids, hexamethylene di-isocyanate glycidyl ether, Diisocyanate, such as diphenylmethane diisocyanate, ethylene glycol diglycidyl ether, Diepoxy, such as polyethylene glycol diglycidyl ether and orthochromatic phthalic-acid diglycidyl ether What constructed the bridge by the Pori glycidylethers, such as sorbitan poly glycidyl ether and trimethylolpropane polyglycidyl ether, the urea, guanidine, dibasic-acid dihalide, dialdehyde, etc. may be used.

[0024] A copolymer with other monomers which make a subject the homopolymer which makes a monomer the neutralization object of an acrylic acid, a methacrylic acid, maleic acids, and these acids and a partial neutralization object as an anionic high molecular compound in this invention, copolymers, or these monomers is desirable. Moreover, an anionic high molecular compound is usually neutralized and used with a suitable basic compound. As a basic compound used for neutralization, amine compounds, such as a hydroxide of alkali metal, a hydroxide of an alkaline earth metal, monoethanolamine, and diisopropanolamine, ammonia, etc. are used. Although the anionic high molecular compound was described above in this invention, a with an average molecular weight of 1 million or more thing is chosen and used from inside.

[0025] Moreover, 70 - 90% of saponification degrees used as a distributed stabilizing agent and the saponification degree of the polyvinyl alcohol of mean molecular weights 50,000-300,000 are computable from a hydroxyl value.

[0026] Whenever [cation-ized / of the above-mentioned cationic high molecular compound] can express mol % of the cation system monomer component which constitutes a cationic high molecular compound, and it can compute from measurement of colloid ** by colloidal titration, and the molecular weight of the monomer which constitutes a cationic high molecular compound. In addition, the above-mentioned average molecular weight means number average molecular weight.

[0027] The fibrous object processing agent of this invention at 30% or more whenever [above-mentioned cation-ized] as a distributed stabilizing agent A with a mean molecular weights of 300,000 or more cationic high molecular compound, Although it is desirable to contain either of the polyvinyl alcohol of average molecular weight 50,000-300,000 at a with an average molecular weight of 1 million or more anionic high molecular compound and 70 - 90% of saponification degrees What contains at least one side of the above-mentioned cationic high molecular compound and an anionic high molecular compound as indispensable Are desirable at the point that the amount of the distributed stabilizing agent used can be reduced. Especially at least with one side of the above-mentioned cationic high molecular compound and an anionic high molecular compound Since the stability of dispersion liquid also becomes good while being able to attain reduction-ization of the amount of the distributed stabilizing agent used further when it contains the above-mentioned polyvinyl alcohol, it is desirable when improving many physical properties of the fibrous object processed by this invention processing agent, such as a water resisting property.

[0028] When there are many amounts of an organic solvent, hydrophobic resin dissolves in an organic solvent and water is made to distribute it as an organic solvent solution of hydrophobic resin as compared with

hydrophobic resin in this case, although it can obtain by the approach of this invention processing agent adding in the water containing a distributed stabilizing agent, and making it distribute it with the organic solvent which may dissolve the above-mentioned hydrophobic resin for the above-mentioned hydrophobic resin etc. Moreover, when there are few amounts of an organic solvent, or when the solubility to the organic solvent of hydrophobic resin is low, hydrophobic resin does not dissolve in an organic solvent, but water is made to distribute the hydrophobic resin swollen with the organic solvent as compared with hydrophobic resin. In addition, it can be made to distribute efficiently, if it is made to make it distribute under pressurization when the solubility of the resin to an organic solvent needs to be insufficient or the amount of the organic solvent used needs to be reduction-ized.

[0029] Although the approach which teaches a subsidiary material to coincidence hydrophobic resin, an organic solvent, a distributed stabilizing agent, water, and if needed [other], carries out [an approach] heating stirring under ordinary pressure or pressurization, and the dissolution and coincidence are made to distribute in the sealing tub which has stirring equipment is simple in order to manufacture this invention processing agent for example In order to reduce the amount of the case where the concentration of a processing agent is raised, or the distributed stabilizing agent used, the approach of preparing beforehand the hydrophobic resin beforehand swollen with the organic solvent solution or organic solvent of hydrophobic resin and the water containing a distributed stabilizing agent, respectively, mixing both, and distributing is desirable. Moreover, distributed equipments, such as a high-pressure homogenizer, may be used together as occasion demands.

[0030] In the processing agent of this invention, a thickener, a surface lubricating agent, a release agent, water repellent, a rust-proofer, a fluid modifier, etc. can be further added in the range which does not check the desired end of this invention if needed in addition to the above-mentioned component.

[0031] The approach of sprinkling and applying this invention processing agent to a fibrous object as an approach of processing a fibrous object by the processing agent of this invention, the approach immersed in a fibrous object into the processing agent of this invention are mentioned.

[0032]

[Example] Hereafter, an example and the example of a comparison are given and this invention is further explained to a detail.

[0033] By the combination shown in Table 1, using 6:4 mixture (weight ratio) of polyethylene wax with a melting point of 130 degrees C and a micro crystallin wax with a melting point of 80 degrees C as examples 1-7, the example 1 of a comparison - 5 hydrophobic resin It teaches an autoclave with a distributed stabilizing agent, ethyl acetate, and deionized water. When a cationic high molecular compound is used, after adjusting pH to 8, sealing it by the sodium hydroxide, heating at 150 degrees C and agitating for 1 minute in 10,000r.p.m., it cools to 40 degrees C, agitating in 400r.p.m. The O/W emulsion (processing agent) which the mixture of hydrophobic resin and ethyl acetate emulsified underwater was obtained. In order to compare the particle diameter of the mixture of the hydrophobic resin currently distributed in each obtained processing agent, and ethyl acetate, after removing the ethyl acetate of each processing agent under reduced pressure immediately after manufacture of a processing agent, the particle diameter of hydrophobic resin was measured with the particle-size-distribution measuring device (Horiba [, Ltd.] make: LA-910 mold particle-size-distribution measuring device). Moreover, this processing agent was held under the ambient atmosphere (20 degrees C and 40 degrees C), and the stability of the dispersion liquid in each temperature with the passage of time was evaluated. These results are united and shown in Table 1.

[0034]

[Table 1]

		実 施 例							比 較 例				
		1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4	5
疎水性樹脂		40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
カチオンーA		0.1							0.2				0.1
カチオンーB								0.2					
カチオンーC			0.3							0.5			
アニオンーA				0.2							0.3		
アニオンーB				0.2							0.3		
アニオンーC					0.5								
PVAーA		0.3		0.4				0.3	0.6		0.6		0.3
PVAーB			0.3				5.0			0.5			
界面活性剤ーA						5.5						5.5	
界面活性剤ーB						2.0						2.0	
界面活性剤ーC						0.5						0.5	
酢酸エチル		60	60	60	60	60	60	5	0	0	0	0	0
脱イオン水		60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
粒 径	メジアン径(μ)	0.7	0.4	0.3	2.6	0.2	3.8	1.0	0.9	0.6	0.4	0.5	分散
	平 均 径(μ)	1.2	1.0	0.4	3.5	0.2	5.5	1.6	1.5	1.2	0.6	1.1	不能
安定性	20℃	1ヶ月	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	—
		2ヶ月	○	○	○	△	△	△	○	○	○	△	—
	40℃	1ヶ月	○	○	○	△	△	△	○	○	○	△	—
		2ヶ月	○	○	○	△	△	×	○	○	○	×	—

[0035] in addition, the stability of the dispersion liquid shown in Table 1 with the passage of time -- 100ml screw tubing -- a processing agent -- the distributed condition of one month after putting in 50ml and putting in a thermostat (20 degrees C and 40 degrees C), and two months after -- visual observation -- carrying out -- O ... separation is not accepted.

** ... Although separation is accepted, if falling sideways of screw tubing and reorganization actuation are repeated 10 times, it will re-distribute and will become homogeneity.

x ... While separation is accepted, sediment becomes hard cake-like, and even if it repeats falling sideways of screw tubing, and reorganization actuation 10 times, it does not re-distribute.

It evaluated by carrying out.

[0036] Moreover, a distributed stabilizing agent, a surfactant, etc. which are shown in the above-mentioned table 1 are as follows.

[0037] (1) A distributed stabilizing agent ** cationic high molecular compound and cation-A : dimethylaminoethyl methacrylate / acrylamide (it is 80:20 at weight ratio) copolymer (whenever [cation-ized] 64%, average molecular weight 6 million)

- Cation-B : diethylaminoethyl methacrylate / acrylamide / methacrylamide (it is 93:5:2 at weight ratio) copolymer (whenever [cation-ized] 84%, average molecular weight 5 million)

- Cation-C : diethylaminoethyl methacrylate / acrylamide (it is 50:50 at weight ratio) copolymer (whenever [cation-ized] 31%, average molecular weight 8 million)

[0038] ** An anionic high molecular compound and anion-A : acrylamide / methacrylic-acid (being weight ratio 25:75) copolymer (average molecular weight 8 million)

- Anion-B : acrylamide / methacrylamide / methacrylic-acid (being weight ratio 55:10:35) copolymer (average molecular weight 16 million)

- Anion-C : acrylamide / methacrylic acid / acrylic-acid (being weight ratio 70:10:20) copolymer (average molecular weight 18 million)

[0039] ** Polyvinyl alcohol (PVA)

- PVA-A : 88.0% of saponification degrees, 71.5% of the polyvinyl alcohol and the PVA-B:saponification degrees

of a mean molecular weight 210,000, polyvinyl alcohol of a mean molecular weight 90,000 [0040] (2) a surface active agent -- the -- surface-active-agent-A:polyoxyethylene (ten mols) oleyl ether and surface-active-agent-B -- :polyoxyethylene (20 mols) sorbitan monostearate and the surface-active-agent-C:polyoxyethylene (seven mols) nonylphenyl ether [0041] Each processing agent of the above-mentioned examples 1-7 and the examples 1-4 of a comparison from which dispersion liquid were obtained Coating is carried out to neutral paper of fine quality (basis-weight 70 g/m²) by bar coating-machine No.10. each sample after drying for 30 minutes in 40-degree C hot air drying equipment -- two -- dividing -- one -- as it is -- processing -- not carrying out -- other one -- a ** ferro plate -- inserting -- Made in Hashima -- full automatic -- press processing was carried out for 1 minute on condition that 100 degrees C and 200 g/cm² in imprint press:H.P.-84. After performing a pretreatment for the sample before press processing, and the sample after a press by RH 20 degree-Cx60% according to JIS-P -8111, viewing estimates the quality of an appearance, and it is JIS about the water resisting property of coated paper further. According to P-8140, the water absorbing capacity of 5 minutes after estimates, and it is JIS about surface gloss (75-degree specular gloss). It measured according to P-8142. The evaluation result of the sample before a press is shown in Table 2, and the evaluation result of the sample after a press is shown in Table 3.

[0042]

[Table 2]

	未処理	実 施 例							比 較 例			
		1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4
外 観	—	○	○	○	○	○	○	△	×	×	×	×
光 沢 (%)	5	45	42	40	44	36	35	22	3	2	1	2
耐水性	40	18	16	17	12	26	9	24	45	46	47	47

[0043]

[Table 3]

	未処理	実 施 例							比 較 例			
		1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4
外 観	—	◎	◎	◎	◎	○	◎	○	○	○	○	○
光 沢 (%)	—	83	81	80	83	76	81	79	62	59	56	55
耐水性	—	2	2	4	2	11	2	12	11	12	12	25

[0044] O: paint film of an appearance is uniform and it is glossy.

O : a paint film is uniform and it is a little glossy.

**: Although the paint film is uniform, it is deficient in gloss.

x: A paint film is uneven and has milked.

It evaluated by carrying out.

[0045]

[Effect of the Invention] As explained above, the fiber processing agent of this invention It writes as the configuration the water which contains a distributed stabilizing agent with the organic solvent which may dissolve this hydrophobic resin for hydrophobic resin was made to distribute. Even when high-melting hydrophobic resin is used, a coat unnecessary the process which heat-treats the fibrous object after processing and uniform in a fibrous object and transparent only only by being ordinary temperature or operating drying with an easy dryer, after processing a fibrous object at the same process as usual can be made to form.

[0046] In this invention whenever [cation-ized] as a distributed stabilizing agent A with 30% or more and a mean molecular weights of 300,000 or more cationic high molecular compound, When it contains at least one side of a with an average molecular weight of 1 million or more anionic high molecular compound as indispensable, -izing of the amount of the distributed stabilizing agent used can be carried out [****]. Especially at least with one side of the above-mentioned cationic high molecular compound and an anionic high molecular compound When the polyvinyl alcohol of 70 - 90% of saponification degrees and mean molecular weights 50,000-300,000 is used together Furthermore, stability can be made to distribute hydrophobic resin in water by use of few

distributed stabilizing agents. There is no possibility of causing many physical-properties falls, such as the water resisting property of a fibrous object, by abundant use of a distributed stabilizing agent, and many physical properties, such as a mold-release characteristic at the time of acquiring the Plastic solid of the rigidity of a fibrous object, flexibility, a water resisting property, hydrofuge and oil repellency, smooth nature, corrosion resistance, thermal resistance, surface gloss, and a fibrous object, can be improved effectively.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-314093

(P2000-314093A)

(43) 公開日 平成12年11月14日 (2000. 11. 14)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テーマコード* (参考)

D 2 1 H 19/20

D 2 1 H 19/20

4 L 0 3 3

D 0 6 M 13/02

D 0 6 M 13/02

4 L 0 5 5

15/333

15/333

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号

特願平11-119565

(22) 出願日

平成11年4月27日 (1999. 4. 27)

(71) 出願人 000114318

ミヨシ油脂株式会社

東京都葛飾区堀切4丁目66番1号

(72) 発明者 神尾 克久

愛知県岩倉市野寄町西出1番地の1 ミヨシ油脂株式会社名古屋工場内

(72) 発明者 奥谷 正宏

愛知県岩倉市野寄町西出1番地の1 ミヨシ油脂株式会社名古屋工場内

(74) 代理人 100077573

弁理士 細井 勇

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 繊維状物処理剤

(57) 【要約】

【課題】 合成樹脂、ゴム、ワックス等の疎水性樹脂を水に分散させた分散液は繊維状物の諸物性を向上させるための処理剤として用いられている。繊維状物の諸物性をより向上するには疎水性樹脂の融点が高い方が好適であるが、融点を高くすると分散液の安定性を高めるために分散剤を多量に添加しなければならず、繊維状物の物性を低下させる虞れがあった。また従来、高融点の疎水性樹脂を用いた場合には、処理後の繊維状物を加熱処理しないと、繊維状物表面の白化や粉ふきを生じる等の問題があった。

【解決手段】 本発明の繊維状物処理剤は、疎水性樹脂が、該疎水性樹脂を溶解し得る有機溶媒溶液とともに分散安定化剤を含む水中に分散していることを特徴とするもので、高融点の疎水性樹脂を用いた場合でも、少ない分散安定化剤の使用で安定な分散液となるとともに、加熱処理等が不要であり、繊維状物の諸物性をより効果的に高めることができる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 疎水性樹脂が、該疎水性樹脂を溶解し得る有機溶媒とともに分散安定化剤を含む水中に分散していることを特徴とする繊維状物処理剤。

【請求項 2】 分散安定化剤が、カチオン化度 30%以上、平均分子量 30 万以上のカチオン性高分子化合物、平均分子量 100 万以上のアニオン性高分子化合物の少なくとも一方を必須成分として含有する請求項 1 記載の繊維状物処理剤。

【請求項 3】 分散安定化剤として、鹼化度 70~90%、平均分子量 5 万~30 万のポリビニルアルコールを含有する請求項 1 又は 2 記載の繊維状物処理剤。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】本発明は繊維状物処理剤に関し、詳しくは、紙、パルプ、各種繊維織物、不織布等の繊維状物の、剛性、柔軟性、耐水性、撥水・撥油性、平滑性、耐食性、耐熱性、表面光沢、繊維状物の成形体を得る際の離型性等の諸物性を向上させる等の目的で利用される繊維状物処理剤に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】紙、パルプ、各種繊維の織物、不織布等の繊維状物の平滑性、耐水性、撥水・撥油性、離型性等の物性を改善する目的で、従来より石油ワックス、合成ワックス、動植物系ワックス等のワックス類、熱可塑性樹脂や熱硬化性樹脂等の合成樹脂、合成ゴム等の疎水性樹脂を水に分散させた分散液が繊維状物処理剤として用いられている。

【0003】ところで、繊維状物の上記した各物性改良のためには、一般に繊維状物処理剤に用いる疎水性樹脂は融点が高い方が有利である場合が多い。このため、繊維状物処理剤の性能を追求するほど、より融点の高い疎水性樹脂が繊維状物処理剤に使用される傾向にある。

【0004】しかしながら、繊維状物処理剤に高融点の疎水性樹脂を用いた場合、繊維状物を処理後に、更に加熱処理工程を設けないと均一な処理剤の被膜が形成されにくく、加熱処理工程を設けない場合、しばしば繊維状物表面が白化したり粉ふき状態となるという問題があった。更に、融点の高い疎水性樹脂ほど水に分散し難く、高融点の疎水性樹脂を良好に水分散させるためには多量の分散安定化剤が必要となる。しかしながら分散安定化剤を多量に含有する処理剤で繊維状物の処理を行うと、繊維状物が紙の場合には洗濯強度低下やサイズ性の低下を引き起こしたり、繊維状物が織物や不織布等の場合には洗濯堅牢度や摩擦堅牢度の低下をきたす等の虞れがある。更に、たとえこのような問題を生じないとしても、分散安定化剤が多量に添加されていると、繊維状物の剛性、柔軟性、耐水性、撥水・撥油性、平滑性、耐食性、耐熱性、表面光沢を、予期した程には向上し得なくなるという問題があり、特に低分子量の分散安定化剤を多用

した場合にこの傾向が顕著となるという問題があった。

【0005】また高融点の疎水性樹脂を用いた繊維状物処理剤の場合、上記したように繊維状物を処理した後に加熱処理工程が必要となるが、コスト面、スペース面から加熱処理工程を設けることのできない場合も多々あり、加熱処理工程を必要とせず、しかも繊維状物の諸物性をより高め得る繊維状物処理剤が望まれていた。

【0006】本発明は、上記従来の問題点に鑑みなされたもので、融点の高い疎水性樹脂を用いた場合でも処理後に繊維状物の加熱処理工程を必要とせず、乾燥後の被膜が均一で目的とする性能が十分に発揮される繊維状物処理剤を提供することを目的とするものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】即ち本発明の繊維状物処理剤は、疎水性樹脂が、該疎水性樹脂を溶解し得る有機溶媒とともに分散安定化剤を含む水中に分散していることを特徴とする。

【0008】本発明において、分散安定化剤として、カチオン化度 30%以上、平均分子量 30 万以上のカチオン性高分子化合物、平均分子量 100 万以上のアニオン性高分子化合物の少なくとも一方を必須成分として含有することが好ましい。また分散安定化剤として、鹼化度 70~90%、平均分子量 5 万~30 万のポリビニルアルコールを含有するものでも良く、上記カチオン化度 30%以上、平均分子量 30 万以上のカチオン性高分子化合物、平均分子量 100 万以上のアニオン性高分子化合物の少なくとも一方を必須成分として含有するとともに、更に鹼化度 70~90%、平均分子量 5 万~30 万のポリビニルアルコールを含有するものでも良い。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明において、繊維状物としては紙、パルプ、天然繊維、半合成繊維、合成繊維、或いはこれらの混紡糸等の各種繊維や各種繊維の織物、不織布、編み物等が挙げられる。

【0010】本発明の処理剤の構成成分である疎水性樹脂としては、熱可塑性樹脂、天然樹脂、ゴム類、ワックス類等が用いられる。

【0011】上記熱可塑性樹脂としては、例えばポリエチレン、ポリプロピレン等のオレフィン系樹脂；ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等の芳香族ポリエステル樹脂；ポリブチレンサクシネート等の脂肪族ポリエステル樹脂；ポリカプロラクトン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアセタール樹脂、フッ素系樹脂、アクリロニトリル樹脂、熱可塑性ポリウレタン樹脂、或いはこれらの共重合体等が挙げられる。

【0012】また天然樹脂としては、酢酸セルロース等のセルロース系樹脂、ポリ乳酸系樹脂、変性澱粉樹脂等の澱粉由来の樹脂等が挙げられる。

【0013】更にゴム類としては、エチレンエチルアクリレート、エチレンビニルアクリレート、フッ素ゴム等

の熱可塑性ゴムが挙げられ、またワックス類としては、天然ワックス、合成ワックスが使用でき、天然ワックスとしては、キャンドリラワックス、カルナバワックス、ライスワックス、木ろう、ホホバ固体ロウ等の植物系天然ワックス、みつろう、ラノリン、鯨ろう等の動物系天然ワックス、モンタンワックス、オゾケライト、セレシン等の鉱物系天然ワックス、パラフィンワックス、マイクログクリスタリンワックス、ペトロラタム等の石油系天然ワックスが挙げられる。合成ワックスとしては、フィッシャー・トロプシュワックス、ポリエチレンワックス等の合成炭化水素類、モンタンワックス誘導体、パラフィンワックス誘導体、マイクログクリスタリンワックス誘導体等の変性ワックス、硬化ひまし油、硬化ひまし油誘導体等の水素化ワックス、12-ヒドロキシステアリン酸、ステアリン酸アミド、無水フタル酸イミド、塩素化炭化水素等が挙げられる。

【0014】疎水性樹脂は単独で用いる場合に限らず、2種以上を混合して用いることもできる。上記疎水性樹脂は、処理対象とする繊維状物の種類、繊維状物のどのような物性を向上させようとするか等の目的に応じて選択する。例えば、一般に、紙、各種繊維織物等の平滑性を向上させる目的ではワックス類を、撥水・撥油性を向上させる目的ではフッ素系樹脂を選択することが好ましい。

【0015】本発明の繊維状物処理剤は、上記疎水性樹脂が、該疎水性樹脂を溶解し得る有機溶媒溶液とともに、分散安定化剤を含む水に分散している。疎水性樹脂を溶解し得る有機溶媒としては、疎水性樹脂の溶解性が高く、且つ水に対する溶解性の低いものを選択して用いる。有機溶媒としては、例えば、メチルエーテル、エチルエーテル等のエーテル系溶媒、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶媒、酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチル等のエステル系溶媒、トリクロロエチレン、塩化メチレン、テトラクロロエチレン等のハロゲン化炭化水素系溶媒、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶媒、ヘキサノール、オクタノール等の高級アルコール系溶媒等を用いることができるが、中でも酢酸エチル、トルエンが好ましい。疎水性樹脂と有機溶媒との割合は、重量比で疎水性樹脂：有機溶媒＝80：20～30：70が好ましい。

【0016】一方、分散安定化剤としては、カチオン化度30%以上、平均分子量30万以上のカチオン性高分子化合物、平均分子量100万以上のアニオン性高分子化合物、鹼化度70～90%、平均分子量5～30万のポリビニルアルコールを用いることが好ましい。

【0017】カチオン化度30%以上、平均分子量30万以上のカチオン性高分子化合物としては、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチル、メタクリル酸ジメチルアミノプロピル、アクリ

ル酸ジメチルアミノエチル、アクリル酸ジエチルアミノエチル、アクリル酸ジメチルアミノプロピル、ジメチルアミノメチルメタクリルアミド、ジメチルアミノエチルメタクリルアミド、ジメチルアミノプロピルメタクリルアミド、ジメチルアミノメチルアクリルアミド、ジメチルアミノエチルアクリルアミド、ジメチルアミノプロピルアクリルアミド等のカチオン性アクリル系モノマーや、これらカチオン性アクリル系モノマーにハロゲン化アルキル、ジアルキル硫酸、モノクロル酢酸等を反応して得られる、例えばメタクリル酸ジメチルアミノエチルメチルクロライド塩、メタクリル酸ジエチルアミノエチルジメチル硫酸塩、メタクリル酸ジメチルアミノプロピルクロル酢酸塩等の4級アンモニウム塩の単独重合体や共重合体、更にはこれらのカチオン性アクリル系モノマーと、アクリル酸アルキルエステル、アクリル酸ヒドロキシアルキルエステル、アクリル酸ポリオキシエチレンエステル、アクリル酸アルコキシポリオキシエチレンエステル、メタクリル酸アルキルエステル、メタクリル酸ヒドロキシアルキルエステル、メタクリル酸ポリオキシエチレンエステル、メタクリル酸アルコキシポリオキシエチレンエステル、アクリルアミド、メタクリルアミド、ジメチルアクリルアミド、ジエチルアクリルアミド、イソプロピルアクリルアミド、ジメチルメタクリルアミド、ジエチルメタクリルアミド、メチロールアクリルアミド、モルホリルアクリルアミド等のアクリルモノマーや、エチルビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル、トリエチレングリコールビニルエーテル、メトキシトリエチレングリコールビニルエーテル等のビニルエーテル類、ヒドロキシエチルアリルエーテル、テトラエチレングリコールアリルエーテル、メトキシエチレングリコールアリルエーテル等のアリルエーテル類、酢酸ビニル、モノクロル酢酸ビニル、ビバリン酸ビニル等のカルボン酸ビニル類、ビニルピリジン、ビニルイミダゾール、メチルビニルイミダゾール等のビニルアミン類、ジアリルアンモニウムクロライド、或いは上記カチオン性アクリル系モノマーと共重合可能な不飽和結合を有するモノマーとの共重合体等のアクリル系ポリマーが挙げられる。

【0018】更にアクリル系ポリマー以外のカチオン系高分子化合物として、ポリエチレンイミン、ポリプロピレンイミン、ポリ-3-メチルプロピルイミン、ポリ-2-エチルプロピルイミン等の環状イミンの重合体、ポリビニルアミン、ポリアリルアミン等の不飽和アミンの重合体等や、これらの4級アンモニウム塩等のカチオン系ポリマーが挙げられる。またこれらのカチオン系ポリマーに、アルキル基、ヒドロキシアルキル基、アシル基、ポリオキシアルキレン基、カルボキシアルキル基等を付加したものでも良い。アルキル基はアルキルハライドを、ヒドロキシアルキル基は1, 2-エポキシアルカンを、アシル基はアシルハライドを、ポリオキシアルキ

レン基は酸化エチレンを、カルボキシアルキル基はモノクロル酢酸やアクリル酸等を、それぞれカチオン系ポリマーと反応させることにより付加させることができる。

【0019】カチオン系高分子化合物は、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸等の二塩基酸類や、これら二塩基酸類のアルキルエステル類、ヘキサメチレンジイソシアネートグリシジルエーテル、ジフェニルメタンジイソシアネート等のジイソシアネート類、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、オルソフタル酸ジグリシジルエーテル等のジエポキシ類、ソルビタンポリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル等のポリグリシジルエーテル類、尿素、グアニジン類、二塩基酸ジハライド、ジアルデヒド等で架橋したものでも良い。

【0020】本発明において、上記したカチオン系高分子化合物のうち、カチオン性アクリル系モノマーのなかでもメタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチル、アクリル酸ジメチルアミノエチル、アクリル酸ジエチルアミノエチルの単独重合体や、これらカチオン性アクリル系モノマーの2種又は3種以上の共重合体、或いはこれらカチオン性アクリル系モノマーを主体とする、他のモノマーとの共重合体が特に好ましい。カチオン系高分子化合物として、カチオン性アクリル系モノマーと他のモノマーとの共重合体を用いる場合、カチオン系高分子化合物中におけるカチオン性アクリル系モノマーの含有率は30モル%以上であることが好ましい。カチオン系高分子化合物は、通常、適当な酸で中和して用いる。中和に用いる酸としては、塩酸、硫酸、蟻酸、リン酸等の無機酸、酢酸、蔞酸、酒石酸、リンゴ酸、安息香酸等の有機酸のいずれでも良いが、中でも酢酸、リン酸、乳酸が安全性、価格、熱安定性、着色性等の面で好ましい。本発明においてカチオン性高分子化合物としては、上記した化合物のなかからカチオン化度30%以上で、平均分子量30万以上の化合物を選択して用いる。

【0021】平均分子量100万以上のアニオン性高分子化合物としては、不飽和モノカルボン酸系単量体、不飽和ジカルボン酸系単量体、不飽和スルホン酸系単量体等の単量体の単独重合体やこれら単量体相互の共重合体、これら不飽和モノカルボン酸系単量体、不飽和ジカルボン酸系単量体、不飽和スルホン酸系単量体等の単量体と、共重合可能な他の単量体（以下、単に他の単量体と呼ぶ。）との共重合体等が挙げられる。不飽和モノカルボン酸系単量体としては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸やこれらの酸の中和物、部分中和物等が挙げられ、不飽和ジカルボン酸系単量体としては、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸やこれらの酸の中和物、部分中和物等が挙げられ、不飽和スルホ

ン酸系単量体としては、ビニルスルホン酸、アリルスルホン酸、メタクリルスルホン酸、スチレンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、スルホエチル（メタ）アクリレート、スルホエチルマレイミド、3-アリロキシ-2-ヒドロキシプロパンスルホン酸やこれらの中和物、部分中和物等が挙げられる。

【0022】アニオン性高分子化合物として、上記不飽和モノカルボン酸系単量体、不飽和ジカルボン酸系単量体、不飽和スルホン酸系単量体等の単量体と他の単量体との共重合体を用いる場合、他の単量体としては特に制限はないが、例えば（メタ）アクリルアミド、イソプロピルアミド、 ϵ -ブチル（メタ）アクリルアミド等のアミド系単量体、（メタ）アクリル酸アルキルエステル、スチレン、2-メチルスチレン、酢酸ビニル等の疎水性単量体、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、アリルアルコール、ポリエチレングリコールモノアリルエーテル、ポリプロピレングリコールモノアリルエーテル、3-メチル-3-ブテン-1-オール（イソプレノール）、ポリエチレングリコールモノイソプレノールエーテル、ポリプロピレングリコールモノイソプレノールエーテル、3-メチル-2-ブテン-1-オール（プレノール）、ポリエチレングリコールモノプレノールエステル、ポリプロピレングリコールモノプレノールエステル、2-メチル-3-ブテン-2-オール（イソプレナルコール）、ポリエチレングリコールモノイソプレナルコールエーテル、ポリプロピレングリコールモノイソプレナルコールエーテル、N-メチロール（メタ）アクリルアミド、グリセロールモノアリルエーテル、ビニルアルコール等の水酸基含有単量体、（メタ）アクリルアミドメタンホスホン酸、（メタ）アクリルアミドメタンスルホン酸メチルエステル、2-（メタ）アクリルアミド-2-メチルプロパンホスホン酸等のリン含有単量体、メトキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、エトキシプロピレングリコール（メタ）アクリレート等を挙げることができる。

【0023】アニオン性高分子化合物は、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸等の二塩基酸類や、これら二塩基酸類のアルキルエステル類、ヘキサメチレンジイソシアネートグリシジルエーテル、ジフェニルメタンジイソシアネート等のジイソシアネート類、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、オルソフタル酸ジグリシジルエーテル等のジエポキシ類、ソルビタンポリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル等のポリグリシジルエーテル類、尿素、グアニジン類、二塩基酸ジハライド、ジアルデヒド等で架橋したものでも良い。

【0024】本発明においてアニオン性高分子化合物としては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸や、これらの酸の中和物、部分中和物を単量体とする単独重合体や共重合体、あるいはこれらの単量体を主体とする他の単量体との共重合体が好ましい。またアニオン性高分子化合物は、通常、適当な塩基性化合物で中和して用いる。中和に用いる塩基性化合物として、アルカリ金属の水酸化物、アルカリ土類金属の水酸化物、モノエタノールアミン、ジイソプロパノールアミン等のアミン化合物、アンモニア等が用いられる。本発明においてアニオン性高分子化合物は、上記したものの中から平均分子量100万以上のものを選択して用いる。

【0025】また分散安定化剤として用いる鹼化度70～90%、平均分子量5～30万のポリビニルアルコールの鹼化度は、水酸基価から算出することができる。

【0026】上記カチオン性高分子化合物のカチオン化度とは、カチオン性高分子化合物を構成するカチオン系モノマー成分のモル%を表すもので、コロイド滴定によるコロイド価の測定と、カチオン性高分子化合物を構成するモノマーの分子量より算出することができる。尚、上記平均分子量は、数平均分子量を意味する。

【0027】本発明の繊維状物処理剤は、分散安定化剤として上記カチオン化度30%以上で平均分子量30万以上のカチオン性高分子化合物、平均分子量100万以上のアニオン性高分子化合物、鹼化度70～90%で平均分子量5～30万のポリビニルアルコールのいずれかを含有していることが好ましいが、上記カチオン性高分子化合物とアニオン性高分子化合物の少なくとも一方を必須として含有するものが、分散安定化剤の使用量を低減できる点で好ましく、特に上記カチオン性高分子化合物、アニオン性高分子化合物の少なくとも一方とともに、上記ポリビニルアルコールとを含有する場合、更に分散安定化剤の使用量の低減化を図ることができるとともに、分散液の安定性も良好となるため、本発明処理剤で処理する繊維状物の耐水性等の諸物性を向上する上で好ましい。

【0028】本発明処理剤は、上記疎水性樹脂を、上記疎水性樹脂を溶解し得る有機溶媒とともに、分散安定化剤を含む水に添加して分散させる等の方法により得ることができるが、この際、疎水性樹脂に比して有機溶媒の量が多い場合等には、疎水性樹脂は有機溶媒に溶解し、疎水性樹脂の有機溶媒溶液として水に分散させる。また疎水性樹脂に比して有機溶媒の量が少ない場合や、疎水性樹脂の有機溶媒に対する溶解度が低い場合等には、疎水性樹脂は有機溶媒に溶解せず、有機溶媒で膨潤した疎水性樹脂を水に分散させることとなる。尚、有機溶媒に

対する樹脂の溶解性が不足していたり、有機溶媒の使用量を低減化する必要がある場合等には加圧下に分散させるようにすると、効率よく分散させることができる。

【0029】本発明処理剤を製造するには、例えば攪拌装置を有する密閉槽内に、疎水性樹脂、有機溶媒、分散安定化剤、水、その他必要に応じて副資材を同時に仕込み、常圧下または加圧下に加熱攪拌して溶解と同時に分散させる方法が簡便であるが、処理剤の濃度を上げる場合や分散安定化剤の使用量を減らすためには、予め疎水性樹脂の有機溶媒溶液或いは有機溶媒で膨潤した疎水性樹脂と、分散安定化剤を含む水とをそれぞれ予め調製し、両者を混合して分散させる方法が好ましい。また必要により高圧ホモゲナイザー等の分散装置を併用しても良い。

【0030】本発明の処理剤中には、本発明の所期の目的を阻害しない範囲において、必要に応じて上記成分以外に更に、増粘剤、表面平滑剤、離型剤、撥水剤、防錆剤、流動性調製剤等を添加することができる。

【0031】本発明の処理剤によって繊維状物を処理する方法としては、本発明処理剤を繊維状物に散布、塗布する方法、本発明の処理剤中に繊維状物を浸漬する方法等が挙げられる。

【0032】

【実施例】以下、実施例、比較例を挙げて本発明を更に詳細に説明する。

【0033】実施例1～7、比較例1～5

疎水性樹脂として融点130℃のポリエチレンワックスと融点80℃のマイクロクリスタリンワックスの6:4混合物（重量比）を用い、表1に示す配合で、分散安定化剤、酢酸エチル、脱イオン水とともにオートクレーブに仕込み、カチオン性高分子化合物を用いた場合には水酸化ナトリウムでpHを8に調整して密閉し、150℃に加熱して10,000r.p.m.で1分間攪拌した後、400r.p.m.で攪拌しながら40℃まで冷却して、疎水性樹脂と酢酸エチルの混合物が水中に乳化したO/W型エマルジョン（処理剤）を得た。得られた各処理剤中に分散している疎水性樹脂と酢酸エチルの混合物の粒子径を比較するために、処理剤の製造直後に減圧下に各処理剤の酢酸エチルを除去した後、粒度分布測定装置（堀場製作所株式会社製：LA-910型粒度分布測定装置）にて疎水性樹脂の粒子径を測定した。またこの処理剤を、20℃と40℃の雰囲気下で保持し、それぞれの温度における分散液の経時安定性を評価した。これらの結果を表1にあわせて示す。

【0034】

【表1】

	実 施 例							比 較 例				
	1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4	5
疎水性樹脂	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
カチオンーA	0.1							0.2				0.1
カチオンーB							0.2					
カチオンーC		0.3							0.5			
アニオンーA			0.2							0.3		
アニオンーB			0.2							0.3		
アニオンーC				0.5								
PVA-A	0.3		0.4				0.3	0.6		0.6		0.3
PVA-B		0.3				5.0			0.5			
界面活性剤-A					5.5						5.5	
界面活性剤-B					2.0						2.0	
界面活性剤-C					0.5						0.5	
酢酸エチル	60	60	60	60	60	60	5	0	0	0	0	0
脱イオン水	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
粒径メジアン径(μ)	0.7	0.4	0.3	2.6	0.2	3.8	1.0	0.9	0.6	0.4	0.5	分散
径平均径(μ)	1.2	1.0	0.4	3.5	0.2	5.5	1.6	1.5	1.2	0.6	1.1	不能
安定性	20℃	1ヶ月	○	○	○	○	○	○	○	○	○	-
		2ヶ月	○	○	○	△	△	△	○	○	○	△
	40℃	1ヶ月	○	○	○	△	△	△	○	○	○	△
		2ヶ月	○	○	○	△	△	×	○	○	○	×

【0035】尚、表1に示した分散液の経時安定性は、100mlのスクリー管に処理剤50mlを入れ、20℃と40℃の恒温槽中で静置した後、一カ月後及び二

カ月後の分散状態を目視観察し、

○・・・分離が認められない。

△・・・分離が認められるが、スクリー管の横倒し、立て直し操作を10回繰り返すと、再分散して均一となる。

×・・・分離が認められると共に沈降物がハードケーキ状となり、スクリー管の横倒し、立て直し操作を10回繰り返しても再分散しない。

として評価した。

【0036】また上記表1に示す分散安定化剤、界面活性剤等は以下の通りである。

【0037】(1) 分散安定化剤

①カチオン性高分子化合物

・カチオンーA：メタクリル酸ジメチルアミノエチル／アクリルアミド（重量比で80：20）共重合体（カチオン化度64%、平均分子量600万）

・カチオンーB：メタクリル酸ジエチルアミノエチル／アクリルアミド／メタクリルアミド（重量比で93：5：2）共重合体（カチオン化度84%、平均分子量5

00万）

・カチオンーC：メタクリル酸ジエチルアミノエチル／アクリルアミド（重量比で50：50）共重合体（カチオン化度31%、平均分子量800万）

【0038】②アニオン性高分子化合物

・アニオンーA：アクリルアミド／メタクリル酸（重量比で25：75）共重合体（平均分子量800万）

・アニオンーB：アクリルアミド／メタクリルアミド／メタクリル酸（重量比で55：10：35）共重合体（平均分子量1600万）

・アニオンーC：アクリルアミド／メタクリル酸／アクリル酸（重量比で70：10：20）共重合体（平均分子量1800万）

【0039】③ポリビニルアルコール（PVA）

・PVA-A：鹸化度88.0%、平均分子量21万のポリビニルアルコール

・PVA-B：鹸化度71.5%、平均分子量9万のポリビニルアルコール

【0040】(2) 界面活性剤

・界面活性剤-A：ポリオキシエチレン（10モル）オレイルエーテル

・界面活性剤-B：ポリオキシエチレン（20モル）ソ

ルビタンモノステアレート

・界面活性剤-C：ポリオキシエチレン（7モル）ノニルフェニルエーテル

【0041】上記実施例1～7、及び分散液が得られた比較例1～4の各処理剤を、中性上質紙（坪量70g/m²）にパーコーターNo. 10で塗工し、40℃の熱風乾燥機中で30分間乾燥した後、それぞれの試料を2つに分け、1つはそのまま処理をせず、他の1つはフエロ板に挟み、株式会社羽島製全自動転写プレス：HP-84にて100℃、200g/cm²の条件にて1分 *10

*間プレス処理した。プレス処理前の試料とプレス後の試料を、JIS-P-8111に準じて20℃×60%RHで前処置を行った後、目視にて外観の良否を評価し、更に塗工紙の耐水性をJIS-P-8140に準じ、5分後の吸水度で評価し、表面の光沢（75度鏡面光沢度）をJIS-P-8142に準じて測定した。プレス前の試料の評価結果を表2に、プレス後の試料の評価結果を表3に示す。

【0042】

【表2】

	未処理	実 施 例							比 較 例			
		1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4
外 観	—	○	○	○	○	○	○	△	×	×	×	×
光 沢 (%)	5	45	42	40	44	36	35	22	3	2	1	2
耐水性	40	13	16	17	12	26	9	24	45	46	47	47

【0043】

※ ※【表3】

	未処理	実 施 例							比 較 例			
		1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4
外 観	—	◎	◎	◎	◎	○	◎	○	○	○	○	○
光 沢 (%)	—	83	81	80	83	76	81	79	62	59	56	55
耐水性	—	2	2	4	2	11	2	12	11	12	12	25

【0044】外観は、

◎：塗膜が均一で光沢がある。

○：塗膜が均一でやや光沢がある。

△：塗膜は均一だが光沢に乏しい。

×：塗膜が不均一で白化している。

として評価した。

【0045】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の繊維処理剤は、疎水性樹脂を、該疎水性樹脂を溶解し得る有機溶媒とともに、分散安定化剤を含む水に分散せしめた構成としたため、高融点の疎水性樹脂を用いた場合でも、処理後の繊維状物を加熱処理する工程が不要であり、従来と同様の工程で繊維状物を処理した後、常温で又は簡単な乾燥装置で乾燥するのみの操作を行うだけで、繊維状物に均一で透明な被膜を形成させることができる。 ★

★【0046】本発明において、分散安定化剤としてカチオン化度30%以上、平均分子量30万以上のカチオン性高分子化合物、平均分子量100万以上のアニオン性高分子化合物の少なくとも一方を必須として含有する場合、分散安定化剤の使用量を低減化でき、特に上記カチオン性高分子化合物、アニオン性高分子化合物の少なくとも一方とともに、鹼化度70～90%、平均分子量5～30万のポリビニルアルコールを併用した場合には、更に少ない分散安定化剤の使用で、疎水性樹脂を安定に水に分散させることができ、分散安定化剤の多量使用により繊維状物の耐水性等の諸物性低下をきたす虞れがなく、繊維状物の剛性、柔軟性、耐水性、撥水・撥油性、平滑性、耐食性、耐熱性、表面光沢、繊維状物の成形体を得る際の離型性等の諸物性を効果的に改良することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 黒田 巖

愛知県岩倉市野寄町西出1番地の1 ミヨ
シ油脂株式会社名古屋工場内

(72)発明者 細田 和夫

愛知県岩倉市野寄町西出1番地の1 ミヨ
シ油脂株式会社名古屋工場内

(72) 発明者 釜田 幸郎

愛知県岩倉市野寄町西出 1 番地の 1 ミヨ
シ油脂株式会社名古屋工場内

F ターム(参考) 4L033 AB01 AC02 AC03 AC04 AC05
AC09 AC15 BA01 CA19 CA29
CA48
4L055 AG51 AG64 AG71 AG72 AG89
AG97 AH33 AH50 AJ02 EA29
EA30 EA33 FA12 FA13 FA14
FA16 FA19 GA47